

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-081135

(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl.

C08F 36/06

C08F 4/68

(21)Application number : 11-369223

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 27.12.1999

(72)Inventor : IWAMOTO YASUMASA

(30)Priority

Priority number : 11197197 Priority date : 12.07.1999 Priority country : JP

## (54) TRANS-1,4-POLYBUTADIENE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain trans-1,4-polybutadiene whose phase transition mostly occurs at high temperatures and capable of recovering large quantity of heat.

SOLUTION: This trans-1,4-polybutadiene is characterized by having  $\geq 95$  mol% trans-1,4 structure and  $\leq 1,000,000$  weight average mean molecular weight and completing  $\geq 70$  j/g heat release within  $10^\circ$  C from the phase transition- beginning temperature measured by isothermal cooling with differential scanning calorimeter method.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-81135

(P2001-81135A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 8 F 36/06		C 0 8 F 36/06	4 J 0 2 8
4/68		4/68	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-369223

(22) 出願日 平成11年12月27日 (1999. 12. 27)

(31) 優先権主張番号 特願平11-197197

(32) 優先日 平成11年7月12日 (1999. 7. 12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 岩本 泰昌

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内

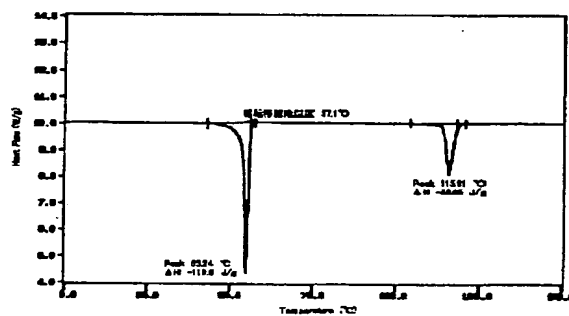
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トランス-1, 4-ポリブタジエン、および、その製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 高い温度で大部分の相転移がおこり、大量の熱量が回収できるトランス-1, 4-ポリブタジエンを提供する。

【解決手段】 トランス-1, 4 構造含量が95モル%以上、重量平均分子量が100万以下、及び相転移に伴う発熱が7.0 J/g以上であるトランス-1, 4-ポリブタジエンであって、示差走査型熱量計の等速冷却の測定において、7.0 J/gの発熱が相転移開始温度から1.0℃以内に終了することを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエンを提供する。



9-270810

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トランス-1, 4 構造含量が95モル%以上、重量平均分子量が100万以下、及び相転移に伴う発熱が70 J/g以上であるトランス-1, 4-ポリブタジエンであって、示差走査型熱量計の等速冷却の測定において、70 J/gの発熱が相転移開始温度から10℃以内に終了することを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエン。

【請求項2】 トランス-1, 4 構造含量が95モル%以上、重量平均分子量が100万以下、及び相転移に伴う発熱が70 J/g以上であるトランス-1, 4-ポリブタジエンであって、示差走査型熱量計で測定された等速冷却において、相転移開始温度から10℃の間に70 J/g以上発熱することを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエン。

【請求項3】 トランス-1, 4 構造含量が95モル%以上、重量平均分子量が100万以下、及び相転移に伴う発熱が70 J/g以上であるトランス-1, 4-ポリブタジエンであって、示差走査型熱量計で測定された等速冷却において、相転移開始温度から10℃の間で相転移に伴う発熱量の70%以上が発熱することを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエン。

【請求項4】 トランス-1, 4 構造含量が95モル%以上、重量平均分子量が100万以下、及び相転移に伴う発熱が70 J/g以上であるトランス-1, 4-ポリブタジエンであって、熔融状態から結晶が球晶成長することを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエン。

【請求項5】 トランス-1, 4 構造含量が95モル%以上、重量平均分子量が100万以下、及び相転移に伴う発熱が70 J/g以上であるトランス-1, 4-ポリブタジエンであって、熔融状態から毎分5℃の冷却速度で結晶化させた結晶ドメインの平均サイズが5 μm以上であることを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエン。

【請求項6】 重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比、Mw/Mnが2以下であることを特徴とする請求項1～5に記載のトランス-1, 4-ポリブタジエン。

【請求項7】 (A) バナジウム化合物、(B) 塩化アルキルアルミニウムからなる触媒を用いてトランス-1, 4-ポリブタジエンを重合する方法において、アルミニウムとバナジウムのモル比が100以下であることを特徴とする請求項1～6のトランス-1, 4-ポリブタジエンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な物性を持つトランス-1, 4-ポリブタジエン、および、その製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 トランス-1, 4-ポリブタジエンは、可逆的な相転移を持つことは良く知られている。相転移に伴う吸発熱は、通常DSC熱分析装置を用いて一定の昇温速度で測定されており、その限りでは相転移の温度範囲が狭いポリマーは知られている。しかし、J. Macromol. Sci. - Phys., B37, 431-450, 1998のFig. 1にあるように、昇温過程で比較的温度範囲の狭い相転移を示すポリマーも降温過程では複数の相転移に伴うピークが観察され、相転移が始まってから終了するまで広い温度範囲が必要であった。分析の結果、このポリマーの構造は、特に高温相では乱れた(Condis) meso phaseであると結論づけている。

【0003】 また、トランス-1, 4-ポリブタジエンの結晶構造を偏光光学顕微鏡で観察してみると、J. Polym. Sci., B: Polym. Phys., 24, 675-685, 1986のFig. 2にあるように3 μm×0.5 μm程度の偏平で小さなモルフォロジーを示しており、Condis-Crystalと記述している。

【0004】 また、特開平9-268208号公報には、特定の構造を有し結晶転移エンタルピー変化が70 J/g以上であるトランス-1, 4-ポリブタジエン、および蓄熱材への適用が開示されている。しかしながら、相転移に伴う発熱に関して、冷却過程での転移速度については具体的には記載されていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上述したようなポリマーをたとえば蓄熱材として利用すると、トランス-1, 4-ポリブタジエンが十分に蓄熱して高温相に変化した後、放熱を始めると、高い温度では部分的にしか相転移せず、少量の熱量しか回収できない。蓄熱した熱量を全量回収しようとするとも回収温度が低くなり、質の低い熱しか回収できないという問題点を持っている。また、相転移を利用したデバイスに使用すると、相転移した結晶部分とまだしていない部分が不規則、不均一に分散し、動作が安定せず、また、温度が十分に下がるまで動作が完了しないなどの不都合を生じる。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、トランス-1, 4 構造含量が95モル%以上、重量平均分子量が100万以下、及び相転移に伴う発熱が70 J/g以上であるトランス-1, 4-ポリブタジエンであって、示差走査型熱量計の等速冷却の測定において、70 J/gの発熱が相転移開始温度から20℃以内に終了することを特徴とするトランス-1, 4-ポリブタジエンに関する。

【0007】 また、本発明は、トランス-1, 4 構造含量が95モル%以上、重量平均分子量が100万以下、及び相転移に伴う発熱が70 J/g以上であるトランス

ー1、4-ポリブタジエンであって、示差走査型熱量計で測定された等速冷却において相転移開始温度から10℃の間に70 J/g以上発熱することを特徴とするトランスー1、4-ポリブタジエンに関する。

【0008】また、本発明は、トランスー1、4構造含量が95モル%以上、重量平均分子量が100万以下、及び相転移に伴う発熱が70 J/g以上であるトランスー1、4-ポリブタジエンであって、示差走査型熱量計で測定された等速冷却において相転移開始温度から10℃の間で相転移に伴う発熱量の70%以上が発熱することを特徴とするトランスー1、4-ポリブタジエンに関する。

【0009】また、本発明は、トランスー1、4構造含量が95モル%以上、重量平均分子量が100万以下、及び相転移に伴う発熱が70 J/g以上であるトランスー1、4-ポリブタジエンであって、熔融状態から結晶が球晶成長することを特徴とするトランスー1、4-ポリブタジエンに関する。

【0010】また、本発明は、トランスー1、4構造含量が95モル%以上、重量平均分子量が100万以下、及び相転移に伴う発熱が70 J/g以上であるトランスー1、4-ポリブタジエンであって、熔融状態から毎分5℃の冷却速度で結晶化させた結晶ドメインの平均サイズが5 μm以上であることを特徴とするトランスー1、4-ポリブタジエンに関する。

【0011】また、本発明は、上記のトランスー1、4-ポリブタジエンであって、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比、Mw/Mnが2以下であることを特徴とするトランスー1、4-ポリブタジエンに関する。

【0012】また、本発明は、(A)バナジウム化合物、(B)塩化アルキルアルミニウムからなる触媒を用いてトランスー1、4-ポリブタジエンを重合する方法において、アルミニウムとバナジウムのモル比が100以下であることを特徴とする請求項1～5のトランスー1、4-ポリブタジエンの製造方法に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のトランスー1、4-ポリブタジエンは、トランスー1、4結合の含量がIRスペクトル、あるいは<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR等スペクトルからの算出で、95モル%以上、好ましくは98%以上、さらに好ましくは99%以上である。

【0014】本発明のトランスー1、4-ポリブタジエンは重量平均分子量が100万以下、好ましくは5000～50万である。ここで重量平均分子量とは、スチレンを標準物質としゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、溶媒としてo-ジクロロベンゼンを用いて求めたものである。

【0015】また、本発明のトランスー1、4-ポリブタジエンは、低温結晶構造から高温結晶構造への結晶相

転移温度が40～90℃であり、分子量、ミクロ構造などによって変えることができる。かつ、2つの結晶構造間の転移速度が速いほど、一定温度での蓄熱が可能となり、デバイスとしての応答性が向上する。

【0016】一般的に相転移は昇温過程で測定されているが、降温過程での測定はあまりなされていない。相転移は通常、高温側の相転移開始または終了は明瞭であるが、低温側は徐々に変化して不明瞭であることが多い。しかし、このポリマーを実用に供する場合、温度が上昇する場合と同様、降下する場合でも一定の温度で相転移することが望ましい。

【0017】本発明のトランスー1、4-ポリブタジエンは示差走査型熱量計で測定された等速冷却において70 J/gの発熱を、相転移開始温度から10℃以内に発生することを特徴とする。

【0018】本発明のトランスー1、4-ポリブタジエンは、示差走査型熱量計で測定された等速冷却において相転移開始温度から10℃の間に70 J/g以上、好ましくは80～150 J/g発熱する。

【0019】本発明のトランスー1、4-ポリブタジエンは、示差走査型熱量計で測定された等速冷却において相転移開始温度から10℃の間で相転移に伴う発熱量の70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上が発熱する。

【0020】ここで、示差走査型熱量計(DSC)を用いて測定方法は以下のとおりです。窒素又はヘリウム雰囲気下、まず一定速度で昇温し、250℃で完全に10分間融解させた後、一定速度、好ましくは5℃/分の速度で等速冷却において再結晶化する過程で示差熱を測定し結晶相転移に相当するピークの開始点を相転移開始点とする。

【0021】本発明のトランスー1、4-ポリブタジエンは、熔融状態から結晶化させた場合、球晶成長を示すことが好ましい。

【0022】ここで、結晶のモルフォロジー観察方法は以下のとおりです。2枚のカバーガラスの間に50 μm以下の均一な厚みのトランスー1、4-ポリブタジエンをはさみ込み、ホットステージ上にセットする。試料を2枚の偏光フィルターを備えた光学顕微鏡の、偏光フィルターの間にセットし、窒素雰囲気下、ポリマーを好ましくは200℃以上、10分以上の条件で完全に溶解させた後、ホットステージの温度を下げてポリマーを結晶化させる。結晶化の条件はゆっくりした等速度冷却でも、等温冷却でも良い。等速度冷却の場合、冷却速度は20℃/分以下、好ましくは5℃/分で冷却することが好ましい。また、等温結晶化の場合、結晶化温度は等速冷却で結晶化が始まる温度の+2℃から-5℃の範囲が好ましい。

【0023】本発明のトランスー1、4-ポリブタジエンは、熔融状態から毎分5℃で結晶化させた結晶ドメイ

10

20

30

40

50

ンの平均サイズが通常 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以上である。

【0024】本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、分子量分布として、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比、 $Mw/Mn$ が好ましくは2以下、特に好ましくは1.8以下である。分子量分布が狭いと、トランス-1, 4-ポリブタジエンの結晶ラメラの厚みがより均一になり、相転移温度の幅がより小さくなる。

【0025】本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは融点が $120\sim 140^\circ\text{C}$ 付近である。比較的低温であるため、ペレット、薄板、金属板とのラミネーション、中空糸、構造体、キャストフィルム等への成形加工が可能である。ペレット、あるいは成形体等として熱媒体と接触させて使用される。

【0026】本発明のトランス-1, 4-ポリブタジエンは、(A)バナジウム化合物、(B)塩化アルキルアルミニウムからなる触媒を用いてトランス-1, 4-ポリブタジエンを重合する方法において、アルミニウムとバナジウムのモル比が100以下である重合方法によって製造することができる。

【0027】(A)バナジウム化合物触媒として、バナジウムトリアセチルアセトナート、三塩化バナジウムTHF錯体、オキシ三塩化バナジウム、ナフテン酸バナジウム、バナジウムオキシアルコキシドなどのバナジウム化合物などが挙げられる。

【0028】(B)塩化アルキルアルミニウムとしては、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられる。

【0029】重合法として溶媒を用いて行う溶液重合、触媒を担体に担持して用いる気相重合、ブタジエンモノマーを媒体とするバルク重合など採用できる。溶液重合で使用する溶媒としては例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、メチレンクロライド、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ミネラルオイルなどが挙げられる。

【0030】各々の重合方法においては、通常、重合時間が1分～12時間、好ましくは5分～2時間、重合温度が $-10\sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 40^\circ\text{C}$ で行うことができる。

【0031】

【実施例】実施例において、「重合活性」とは、バナジウムトリアセチルアセトナートV(AA)、含有触媒固体成分 $1\text{mmol}$ 当たりの生成ポリマーの収量(g)である。

【0032】「重量平均分子量」は以下のように求めた。スチレンを標準物質としWaters製150C型(カラムは昭和電工製ShodexHT-806M2本、プレカラムとしてShodexHT-800P1本を使用)のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、溶媒o-ジクロロベンゼン、カラム温度 $135^\circ\text{C}$ で、同一条件で標準ポリスチレンの測定を行い校正曲線を作成し校正して求めたGPC曲線より求めたものを示す。

【0033】「トランス-1, 4結合の含量」とは、日本電子製回折格子赤外分光光度計(FT-IR)JIR-5500を用い、KBr錠剤法で求めたIRスペクトルから算出した。すなわち、トランス-1, 4結合に相当する $966\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク、シス-1, 4結合に相当する $730\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク、及びビニル結合に相当する $912\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの吸光度から求めた。

【0034】「結晶相転移点」、「結晶相転移熱」は以下のように求めた。パーキンエルマー社製DSC-7の示差走査型熱量計(DSC)を用い、アルミ製サンプルパンに試料約 $5\text{mg}$ を入れシールしたものを、ヘリウム雰囲気下、 $250^\circ\text{C}$ 10分加熱することにより完全に融解させた後、 $-5^\circ\text{C}/\text{分}$ で $-30^\circ\text{C}$ まで降温し再結晶化した。このポリマーを $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、相転移に伴う吸熱ピークの最大値を示す温度を相転移点、吸熱ピークの単位ポリマー量当りの総量を相転移熱とした。また、相転移開始温度は上記結晶化過程で、相転移に伴う発熱が始まった温度をもってした。

【0035】結晶のモルフロジー観察はサンプルをトルエン溶媒を用いてカバーガラス上にキャスト、真空乾燥した後、LINKAM社製ホットステージTH-600RMS中にセットし、NIKON社製偏光顕微鏡OPTIPHOT-POLを用いて行った。試料は、まず、 $200^\circ\text{C}$ で10分間熱処理して完全に溶融した後、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却して観察を行った。

【0036】(実施例1)十分に窒素置換したオートクレーブ中にブタジエン $400\text{ml}$ を入れ、触媒としてバナジウムトリアセチルアセトナートV(AA)、を $0.1\text{mmol}$ 、助触媒としてエチルアルミニウムセスキクロライドEASCを $0.5\text{mmol}$ 、ジエチルアルミニウムクロライドを $2\text{mmol}$ (アルミニウム/バナジウムのモル比=2.5)を順次加え重合を開始した。重合は窒素雰囲気下、 $20^\circ\text{C}$ で15分間行った。老化防止剤としてチバガイギー製イルガノックス1076の $30\text{g}/1\text{ヘプタン溶液}3\text{ml}$ を加えて重合を停止した。重合溶液に再沈用エタノール $400\text{ml}$ に加えて重合体を沈殿させ、回収した。この時これにより得られたポリブタジエンは、収量は $1.8\text{g}$ 、トランス-1, 4構造含量が99.6mol%、重量平均分子量が9万、DSCでの $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 昇温時の相転移温度は $74.7^\circ\text{C}$ 、相転移に伴う発熱は $116.2\text{J/g}$ であった。 $Mw/Mn$ は1.53であった。

【0037】示差走査型熱量計の $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の等速冷却において、相転移開始温度は $57.1^{\circ}\text{C}$ であり、 $70\text{ J/g}$ が発熱した時の温度は $53.3^{\circ}\text{C}$ であった。

(すなわち、 $70\text{ J/g}$ が発熱が終了した温度は相転移開始温度から $3.8^{\circ}\text{C}$ 低かった。)

示差走査型熱量計で測定された等速冷却において相転移開始温度から $10^{\circ}\text{C}$ の間に $118.6\text{ J/g}$ が発熱した。

示差走査型熱量計で測定された等速冷却において相転移開始温度から $10^{\circ}\text{C}$ の間で相転移に伴う発熱量の $99.2\%$ が発熱した。その構造は、球晶成長した結晶を含む構造であった。熔融状態から毎分 $5^{\circ}\text{C}$ で結晶化させた結晶ドメインの平均サイズが約 $15\mu\text{m}$ であった。

【0038】(比較例1) 実施例1において、バナジウムトリアセチルアセトナートV(AA),を $0.1\text{ mmol}$ 、助触媒としてエチルアルミニウムセスキクロライドEASCを $3\text{ mmol}$ 、ジエチルアルミニウムクロライドを $12\text{ mmol}$ (アルミニウム/バナジウムのモル比 $=150$ )にした以外は、同様に行った。得られたポリブタジエンは、収量は $6.94\text{ g}$ 、トランス-1,4構造含量が $99.5\text{ mol}\%$ 、重量平均分子量 $50.2$ 万、 $71.7^{\circ}\text{C}$ 、DSCでの $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 昇温時の相転移温度は $71.1^{\circ}\text{C}$ 、相転移に伴う発熱は $101\text{ J/g}$ であった。 $M_w/M_n$ は $3.1$ であった。

【0039】示差走査型熱量計の等速冷却において、相転移開始温度は $50.6^{\circ}\text{C}$ であり、 $70\text{ J/g}$ が発熱し\*

\*た時の温度は $39.9^{\circ}\text{C}$ であった。(すなわち、 $70\text{ J/g}$ が発熱が終了した温度は相転移開始温度から $10.7^{\circ}\text{C}$ 低かった。)示差走査型熱量計で測定された $-5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の等速冷却において相転移開始温度から $10^{\circ}\text{C}$ の間に $69.4\text{ J/g}$ が発熱した。示差走査型熱量計で測定された等速冷却において相転移開始温度から $10^{\circ}\text{C}$ の間で相転移に伴う発熱量の $68.7\%$ が発熱した。その構造は、condisc crystalであり、球晶成長した結晶を含まなかった。熔融状態から毎分 $5^{\circ}\text{C}$ で結晶化させた結晶ドメインの平均サイズが約 $2\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ であった。

【0040】

【発明の効果】高い温度で大部分の相転移がおこり、大量の熱量が回収できるトランス-1,4-ポリブタジエンを提供できる。

【図面の簡単な説明】

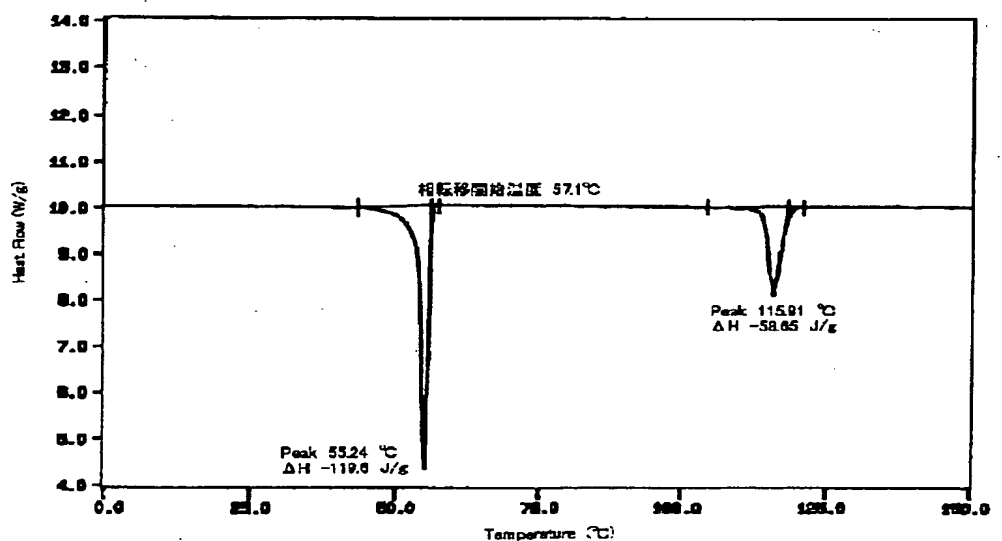
【図1】 実施例1のポリブタジエンのDSCチャートである。

【図2】 比較例1のポリブタジエンのDSCチャートである。

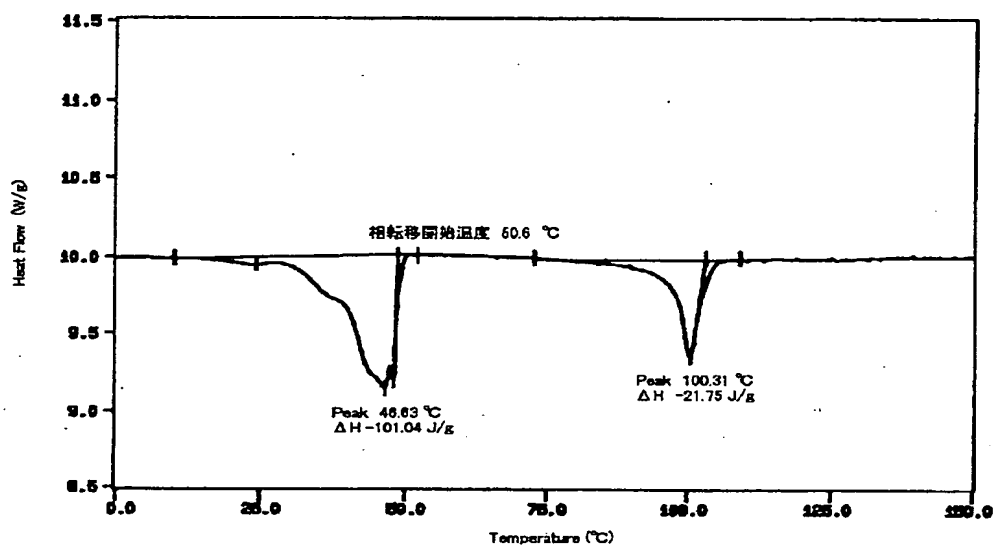
【図3】 実施例1のポリブタジエンの顕微鏡写真である。

【図4】 比較例1のポリブタジエンの顕微鏡写真である。

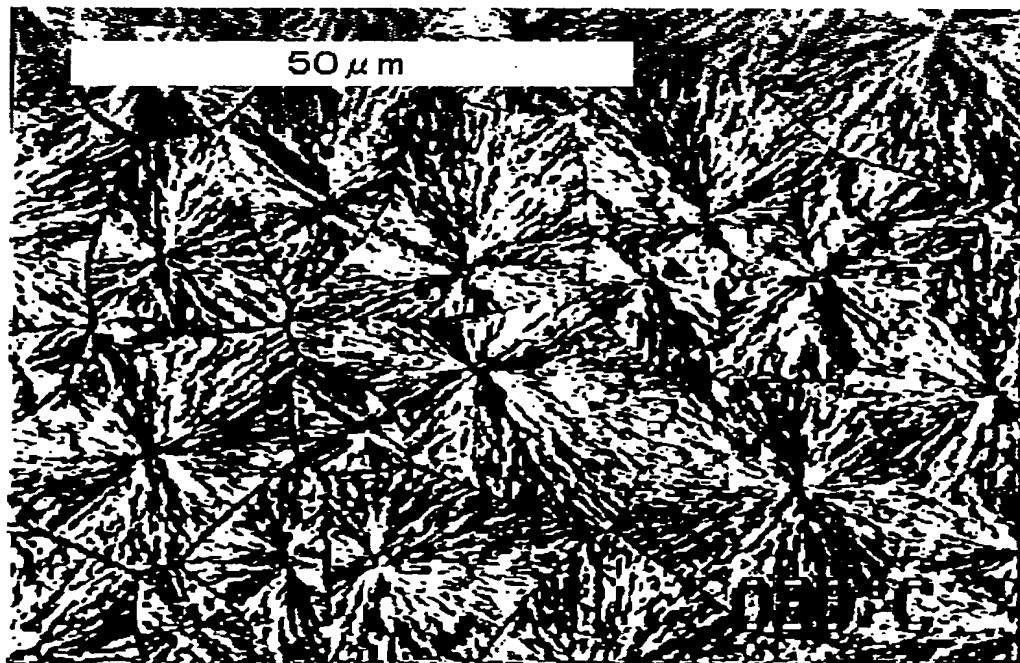
【図1】



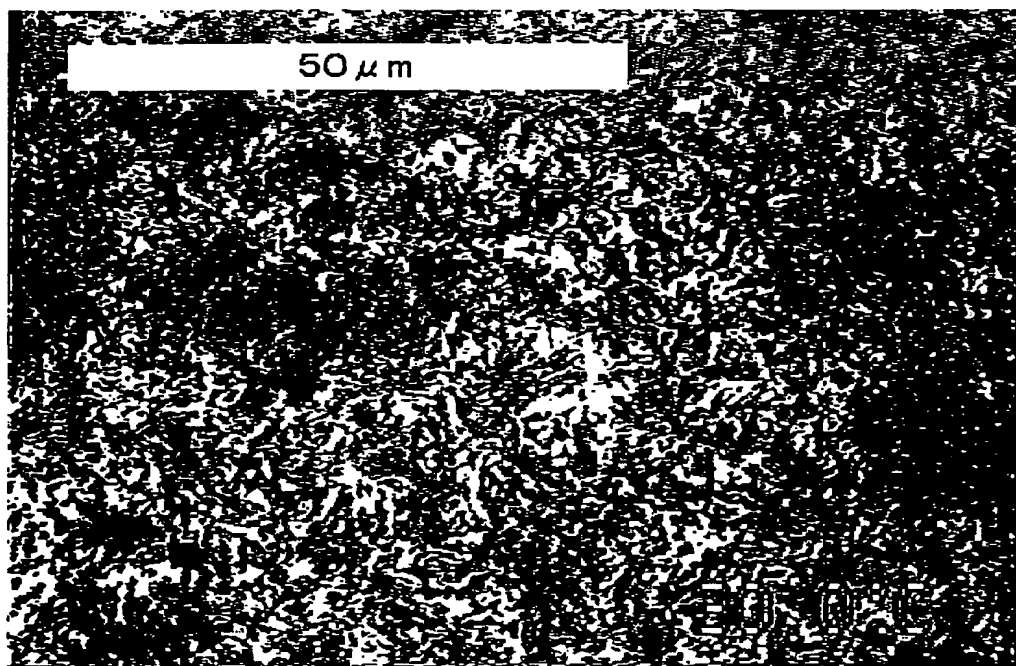
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AC32A AC33A  
 AC35A AC36A BA00A BA01B  
 BB00A BB01B BC16B BC17B  
 BC19B EB13 EC01 FA01  
 FA02 FA04 GA01 GA06 GA11  
 GA26  
 4J100 AS02P CA01 CA14 DA01  
 DA04 DA22 DA36 DA41 FA09  
 FA19 FA22 JA00 JA24